

В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, В.В. Мокляк

## Кінетика процесу синтезу полікристалічного залізо-ітрієвого гранату на основі оксидів, отриманих золь-гель методом автогоріння

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул.Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: nstashko@gmail.com*

Золь-гель методом на основі розчинів з різним рівнем рН синтезовано три системи для подальшого отримання залізо-ітрієвого гранату. Методами дериватографії проаналізовано фізико-хімічну природу термічних ефектів, які супроводжують процеси нагріву досліджуваних систем. Виявлено, що на процес синтезу гранату істотно впливає рН розчину початкових компонентів та атмосфера відпалу. Показано, що кислотне середовище сприяє утворенню однофазної гранатової системи.

**Ключові слова:** залізо-ітрієвий гранат, золь-гель метод, рН-показник, дериватографічний аналіз.

*Стаття постуила до редакції 11.04.2013; прийнята до друку 15.06.2013.*

### Вступ

Широке застосування залізо-ітрієвого гранату в якості інтегрально-оптичних елементів зберігання інформації системою наночастинок обумовлено завдяки їхнім магнітооптичним властивостям, які залежать від розмірів наночастинок та їх розподілу за розмірами.

Однак, щоб отримати гранат з визначеним набором необхідних властивостей важливими вимогами є дотримання стехіометричного співвідношення металів і однофазний стан системи. Більшість методів синтезу для забезпечення таких умов потребує великих затрат енергії [1].

Серед ряду методів синтезу гранатових наносистем заслугоує на увагу золь-гель метод автогоріння, в якому процес горіння включає екзотермічну реакцію окислювача та органічного палива. Отримані при цьому вихідні оксидні сполуки забезпечують при подальшому ізотермічному відпалі уже при температурах  $\sim 750$  °С отримувати гранатові системи; в той же час класичний метод керамічної технології вимагає температур 1300-1400 °С. Тому знання кінетики процесу синтезу гранатових систем є актуальним як з наукової так і практичної точок зору, так як дозволяє оптимізувати технологічний процес.

Застосування сучасного устаткування та математичних способів опрацювання результатів дали можливість визначення таких важливих термохімічних величин, як ентальпія ( $\Delta H$ ) термічних реакцій, теплоємність ( $C_p$ ), а також параметри гомогенних та гетерогенних реакцій в динамічному

режимі нагріву.

В комплексі з іншими методами (рентгенографії,  $\gamma$ -резонансної спектроскопії і т. д.) дериватографічний аналіз забезпечує високу достовірність інформації про кінетику процесів в наноматеріалах, обумовлених їх нагрівом.

### I. Методика експерименту

Методи термогравіметрії (ТГ) та диференціально-термічного аналізу (ДТА) дали змогу проаналізувати процеси формування гранатової системи. Криві ТГ і ДТА знімалися на дериватографі Q-1500D та термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter в атмосфері статичного повітря та продувки аргоном відповідно з швидкістю нагріву 10 °С/хв.

Фазовий склад досліджуваних систем аналізувався методом рентгенівської дифрактометрії на установці ДРОН-3.

В якості початкових реагентів застосовували:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (кристалогідрати нітратів Y і Fe відповідно),  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (лимонна кислота) та  $NH_4OH$  (аміачна вода).

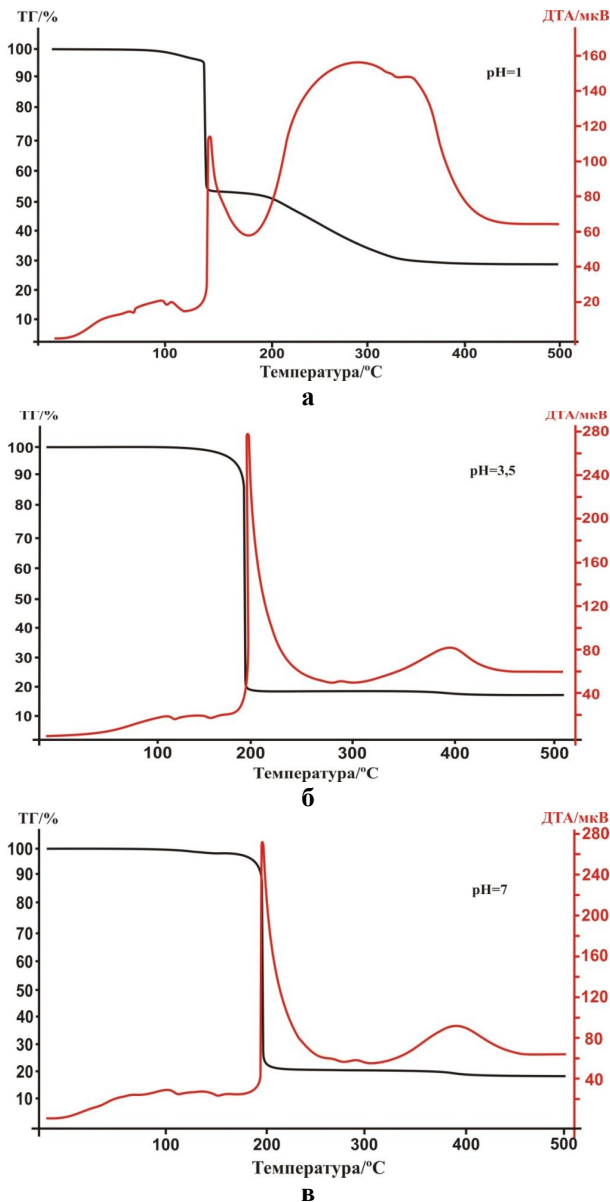
Для синтезу вихідних оксидів золь-гель методом автогоріння з метою отримання гранатових дисперсних систем готували водні розчини даних прекурсорів. Після цього крапельним методом розчини нітратів Y і Fe вводили у розчин лимонної кислоти. Після перемішування утворюється золь цитратів ітрію та заліза.

Додаванням аміаку отримано системи із рівнем рН розчину 1, 3.5, 7. Однорідність розчину забезпечували магнітним змішувачем. Формування в'язкого гелю відбувалось при 70 °С в процесі неперервного перемішування.

З метою аналізу процесу синтезу гранатової системи отриманий гель висушували до формування порошкової системи, яку в подальшому аналізували методом дериватографії.

## II. Обговорення результатів

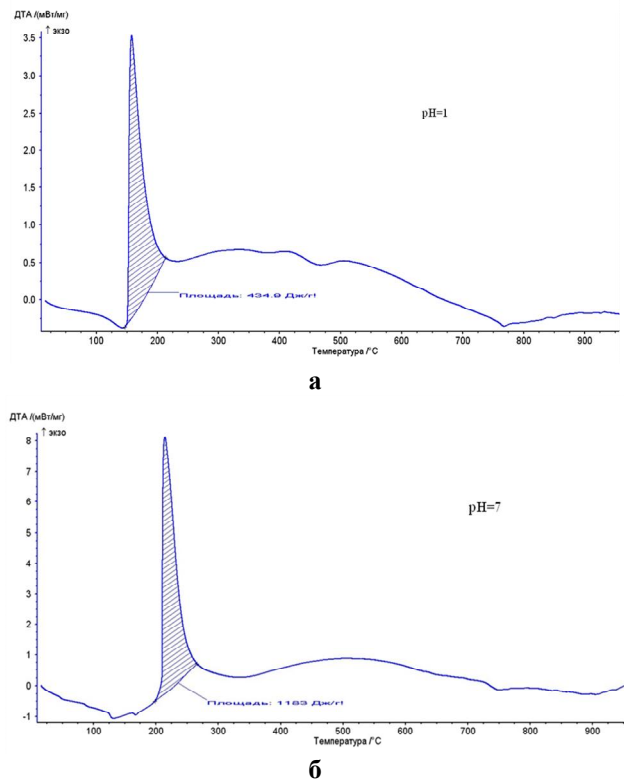
Експериментальні дослідження показали що як початкова температура автогоріння, так і швидкість автогоріння, і виділена при цьому кількість теплоти залежать від рН розчину початкових компонентів (рис.1-3).



**Рис. 1.** Дериватограми висушених гелів, отриманих золь-гель методом із розчину з різним рівнем рН: а) рН=1, б) рН=3.5, в) рН=7. Зйомка в атмосфері повітря.

Диференціальний термічний аналіз висушених гелів вказує на наявність характерних двох ендотермічних піків на кривих ДТА (для рН=1 –  $t=70\div 100$  °С, рН=3.5, 7  $t=110\div 180$  °С), що обумовлені втратою адсорбованих порошковою системою газів, та втратою води. При цьому спостерігаємо незначне зменшення маси, яке у випадку рН=1 становить 5%, а для систем із рН=3.5 та 7 – 3% (рис.1, а, б, в).

Для висушеного гелю, який отриманий при рН=1 спостерігаємо два екзотермічні піки, перший із яких характеризує процес автогоріння і обумовлений реакцією нітратів та лимонної кислоти. Початкова температура автогоріння становить ~130 °С що є на 30° нижче результату отриманого в аналогічному випадку авторами роботи [2]. При цьому втрата маси становить 45%. Другий екзотермічний пік в інтервалі температур 180-380 °С обумовлений довготривалим неперервним процесом, який очевидно пов'язаний із розпадом органічних сполук та окисленням залишкового вуглецю. Цей процес приводить до зменшення маси ще на 20% і при  $t=400$  °С маса системи становить 30% від початкової (рис.1, а).

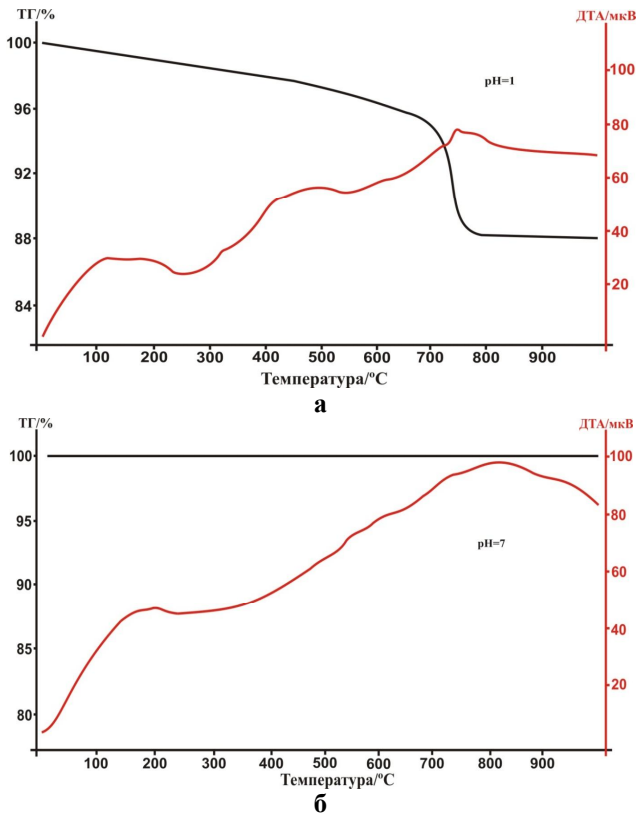


**Рис. 2.** Дериватограми висушених гелів, отриманих золь-гель методом із розчину з різним рівнем рН: а) рН=1, б) рН=7. Зйомка в атмосфері аргону.

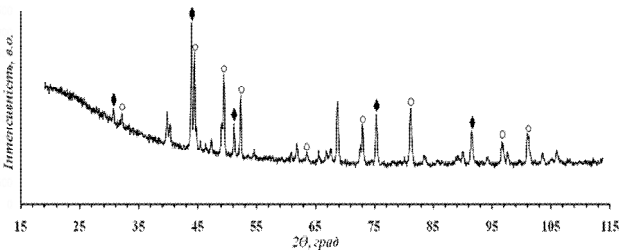
Криві ТГ і ДТА отримані для систем із рН=3.5 та 7 практично не відрізняються (рис.1, б, в). Зростання рівня рН до 3.5 та 7 призводить до росту температури автогоріння. Початкова температура автогоріння в цьому випадку становить 200 °С. На відміну від порошкової системи отриманої при рН=1 основна втрата маси відбувається на початковому етапі автогоріння і становить ~80%. Зростання рН

обумовлено збільшенням вмісту іонів  $NO_3^-$  і як результат збільшення швидкості розпаду органічних складових системи, на що вказує різкий ріст температури системи (рис.1, б, в).

Наявність незначного екзотермічного ефекту при  $\sim 280^\circ C$  та середнього в околі температур  $350-450^\circ C$  як і у випадку із рН=1 можна пов'язати із розпадом органічних сполук та окисленням залишкового вуглецю. Цей процес на відміну від випадку із рН=1 супроводжується незначною втратою маси 1-2%.



**Рис. 3.** Дериватограми гранатуотворюючих оксидних систем, отриманих після попередньої зйомки до  $500^\circ C$ : а) рН=1, б) рН=7. Зйомка в атмосфері повітря.



**Рис. 4.** Дифрактограма системи, отриманої в нейтральному середовищі і відпаленої в дериватографі при  $1200^\circ C$  в атмосфері аргону ( $Co_{Ka}$  - випромінювання). ○ -  $YFe_2O_4$ , ◇ -  $Y_2O_3$ .

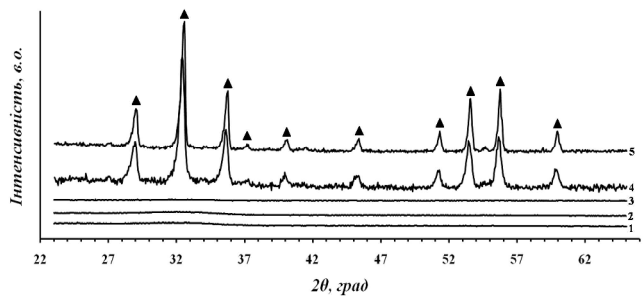
Підтвердженням факту окислення залишкового вуглецю є відсутність вказаних екзотермічних ефектів на ДТА кривих отриманих в атмосфері аргону (рис.2, а, б). Це вказує на те, що атмосфера відпалу впливає на процес синтезу гранату. Дані

рентгеноструктурного аналізу системи, отриманої в нейтральному середовищі і потім відпаленої в дериватографі в атмосфері аргону при  $1200^\circ C$  показують, що формування фази гранату не відбувається (рис.4). Для формування гранатової системи необхідна повітряна атмосфера.

Необхідно відмітити що із ростом значення рН характерні температури вказаних процесів зміщуються в область більших значень.

Значення величин ентальпії процесу горіння визначили на основі аналізу екзотермічних піків ДТА кривих отриманих на дериватографі із використанням обдуву зразків аргоном. Для системи із рН=1 величина ентальпії становить  $\sim 435$  Дж/г, а для систем із рН=3.5 та 7 –  $\sim 1200$  Дж/г.

Результати дериватографічного аналізу порошкових систем, попередньо відпалених до температури  $500^\circ C$  представлені на рис.3. Для системи, отриманої при рН=1 поступова втрата маси при  $t > 500^\circ C$  обумовлена звільненням оксидів  $CO$  і  $CO_2$ , які утворилися в процесі розпаду органічних сполук. Екзотермічний пік при  $700^\circ C$  обумовлений формуванням гранату на основі супроводжуючих фаз  $YFeO_3$  та  $\alpha-Fe_2O_3$ , що підтверджується рентгеноструктурним аналізом. Двогодичний ізотермічний відпал при температурі  $700^\circ C$  забезпечує формування однофазної системи  $Y_3Fe_5O_{12}$  (рис.5, крива 4).



**Рис. 5.** Дифрактограми системи, отриманої на основі розчину із рН=1, відпаленої при різних температурах (1 – вихідний матеріал, 2 –  $500^\circ C$ , 3 –  $600^\circ C$ , 4 –  $700^\circ C$ , 5 –  $1150^\circ C$ ;  $Co_{Ka}$  - випромінювання). ▲ –  $Y_3Fe_5O_{12}$

При подальшому нагріванні систем, отриманих на основі розчину із рівнем рН=3.5 та 7 маса матеріалу не змінюється, теплові ефекти не спостерігаються. Відхилення базової лінії ДТА від прямої може вказувати на зміни теплопровідності і теплоємності зразка при нагріванні. В даному випадку формування однофазної системи гранату не спостерігається, що раніше було зазначено в роботі [3].

## Висновки

1. Виявлено, що на процес автогоріння та кристалізації гранату при подальшому відпалі істотно впливає рН-показник розчину початкових реагентів та атмосфера подальшого відпалу.

2. Проаналізовано фізико-хімічну природу термічних ефектів, які супроводжують процес синтезу гранатової структури з використання золь-гель методу автогоріння в залежності від рівня рН розчину початкових компонентів.

3. Встановлено, що початок процесу автогоріння залежить від величини рН розчину і у випадку рН=1 початкова температура ~130 °С а для рН=7 – 200 °С.

4. Розраховано значення величин ентальпії процесу автогоріння, які у випадку системи із рН=1 становить ~435 Дж/г, а для системи із рН=7 – ~1200 Дж/г.

5. Показано, що пониження температури автогоріння забезпечує формування гранатової

структури уже при температурі 700 °С, що на 400-600 °С є меншою порівняно із методами механосинтезу та осадження.

**Федорів В.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Сташко Н.В.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов, Вторая конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012».
- [2] S. Hosseini Vajargah, H.R. Madaah Hosseini, Z.A. Nemati, Materials Science and Engineering B. 129, 211 (2006).
- [3] В.Д. Федорів, Н.В. Сташко, І.П. Яремій, В.В. Мокляк, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 766 (2012).

V.D. Fedoriv, N.V. Stashko, V.V. Moklyak

## **Kinetics of the Synthesis of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Based on Oxides, Obtained by Sol-Gel Method of Autocombustion**

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [nstashko@gmail.com](mailto:nstashko@gmail.com)*

By sol-gel method from solutions with different pH were synthesized three systems to receive further Yttrium Iron Garnet. Using the derivatography methods we analyzed physico-chemical nature of thermal effects that accompany the process of heating of the systems. We found that on the synthesis process of the grenade significant effect has the initial pH of the solution components and atmosphere annealing. It was shown that the acid environment promotes the formation of single-phase garnet system.